

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-041952

(43)Date of publication of application : 03.04.1979

(51)Int.Cl.

C08L 27/06
C08K 7/08

(21)Application number : 52-109018

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO
LTD

(22)Date of filing : 09.09.1977

(72)Inventor : SHIODA MINORU
KAMIKITA MASAKAZU
TOMITA HIROHIKO

(54) MOLDED ARTICLE OF REINFORCED POLYVINYL CHLORIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: A composite molded article having balanced improved tensile and impact strength, by controlling the residual stress of a molded article comprising needle-like crystal gypsum fibers and polyvinyl chloride resin in a specific range.

CONSTITUTION: 100pts.wt. of polyvinyl chloride is blended with 5W70pts.wt. of needle-like crystal gypsum fibers, 2 μ or less in diameter, to give an aspect ratio ≥ 10 in a molded article, and molded to provide an average residual stress $\geq 100\text{kg/cm}^2$, preferably 110W250kg/cm² on the basis of the whole molded article. The residual stress is controlled by lowering the temperatures of sizing parts in extrusion, molds in injection molding, and cooling parts in pressing to increase the cooling rate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-41952

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑤日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和54年(1979)4月3日

C 08 L 27/06

25(i) C 121

7019-4 J

C 08 K 7/08

C A M

25(i) A 211.1

7016-4 J

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑨強化ポリ塩化ビニル系樹脂成形体

神戸市灘区高羽町5丁目5の21
の401

④特 願 昭52-109018

④発 明 者 富田絃彦

④出 願 昭52(1977)9月9日

高槻市東和町42番8号

④発 明 者 潮田実

④出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

尼崎市武庫之荘3丁目6-12

大阪市北区中之島3丁目3番地

同 上北正和

④代 理 人 弁理士 浅野真一

明 細 書

1. 発明の名称

強化ポリ塩化ビニル系樹脂成形体

2. 特許請求の範囲

1. 石こう針状結晶繊維とポリ塩化ビニル系樹脂とからなる成形体中の残留応力を約110 kg/cm²以上であることを特徴とする強化ポリ塩化ビニル系樹脂成形体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は石こう針状結晶繊維とポリ塩化ビニル系樹脂とからなる成形体中の残留応力を約110 kg/cm²以上に制御することによって、成形体中の引張強度と衝撃強度をバランスよく改善させた強化ポリ塩化ビニル系樹脂成形体に関するものである。

近年、熱可塑性樹脂に繊維状増強材を配合して機械的強度や耐熱性等の改善を目的とした研究が各方面でなされている。一方、非晶樹脂からの副産物として亜硫酸カルシウム又は石こう

が多量に生じており、この有効利用が重要な問題として持ち上がり、安価でかつ耐大性を有する充てん材としての利用が各方面で検討されており、例えば石こうを針状結晶にして高強度を持つ充てん材として使用する方法が提案されている。

石こう針状結晶繊維及びその製造法については種々の文献により公知のものである。繊維状充てん材と熱可塑性樹脂とからなる成形体中の繊維の直径と長さの比が大きければ成形体の引張強度が高められることはよく知られている。しかし、一般には短繊維系充てん材の場合には例えばパイア成形体の場合に重要な係数衝撃強度の低下は著しく大きく実用上大きな問題となる。一方、石こう針状結晶繊維とポリ塩化ビニル樹脂とからなる成形体においては、成形体中の石こう針状結晶繊維の直径と長さの比が約10以上の時にほとんどの強化ポリ塩化ビニル樹脂よりも高い引張強度を示す。しかし、この場合にも衝撃強度の低下は無視出来ずバランスの取れ

た機械的性質という点で問題がある。

本発明者は上記の欠点を解決するために鋭意研究した結果、石こう針状結晶繊維とポリ塩化ビニル系樹脂とからなる、成形体中の残留応力を加工条件を選ぶことにより約110MPa以上にするれば成形体の衝撃強度が大幅に改善される一方、引張強度の低下が小さくこれによつて、引張強度と衝撃強度がバランスよく改善された成形物を得ることが出来ることを見出し本発明に到つた。

一般に、プラスチックを成形加工する場合、成形体中に残留ひずみあるいは残留応力が不均一に残るような成形を行なうと特に機械的強度の低下が大きく物性と好ましくないことが知られている。ここで残留ひずみあるいは残留応力とは成形材料が成形時に不均一な或は急激な冷却や、延伸、圧縮等が行なわれた状態で硬化した場合に成形体中に残留するひずみあるいは力である。一方、人為的に与えた平均して秩序ある残留応力は、しばしば製品物性を向上させる

特開昭54-41952(2)

ので、例えばパイプ成形の場合にはこれを機械的に大きくするような方法がとられる。しかしながら非常に性質の異なつた物質の複合からなる複合材料においては、主としてそれらの熱膨張係数の差に起因して成形加工時(冷却過程)において異種物界面付近に非常に大きな残留応力が局在化して生じる。そして、この残留応力は、冷却過程を急進に行なうことによつて増大され、はなはだしくは、異種物界面の割断が成形直後あるいは成型環境下において容易に生じ、更には製品全体のストレスクラッキングへと進行する。この現象は繊維系複合材の場合に特に顕著である。従つて、複合材料においてはなるべく残留応力が発生しないように製造中に充分の配慮がなされる。このような残留応力を発生させないような努力により引張強度は高められるが、衝撃強度に關しては改善されないばかりか、むしろ低下する傾向が見られる。

一方、石こう針状結晶繊維とポリ塩化ビニル系樹脂とからなる成形体においては、石粉針状

結晶繊維の含有量が複合材中に10重量%以上の多量に含まれる場合に於いてさき石こう針状結晶繊維の形状が非常に小さい(例えば径が1~2μ)こととに起因して、成形加工時の残留応力の異種物界面付近への局在化は非常に小さいので、ある程度、人為的に平均して秩序ある残留応力を与えることが出来る。そして、この場合成形体全体としての平均的な残留応力を110MPa以上にすることによつて、もとのポリ塩化ビニル樹脂よりも引張強度と衝撃強度を共にバランスよく改善することが出来ることが判つた。

本発明のように無機繊維と熱可塑性樹脂とからなる複合材中の残留応力を大きくすることによつてそれの機械的強度をバランスよく改善出来たということは驚くべきことである。

本発明によれば石こうという安価な材料を用いた機械的性質に優れた複合化ポリ塩化ビニル系樹脂成形体を容易に与えることが出来る。

石こう繊維としては繊維のものが好ましく、

特に直径が2μ以下で、成形体中のアスペクト比が10以上であるのが望ましい。成形体中の石こう繊維の比率は、その使用目的に応じて任意に変更し得るが、他の物性と兼ね合わせて通常塩化ビニル樹脂100重量部に対し5~70重量部が使用できる。

本発明に使用される石こう針状結晶繊維はα-半水石こう、β型無水石こう、β型無水石こうのいずれでもよく、又混合物でも良い。その製造は実施例1に示す如く、焼石を水中に分散せしめ、攪拌すればさらに水石こうの粉末を加えて水性スラリー濃度を85重量%以下に調整し、半水石こう針状結晶繊維が得られるまで攪拌しつつ、加圧下に加熱して半水石こう針状結晶含有スラリーとなし、戸別乾燥してα-半水石こう針状結晶繊維を得る。さらに必要に応じて170℃以上で乾燥してβ型無水又は焼成してβ型無水石こうの針状結晶にしてもよい。又、これらの混合物でも良く、必要に応じてポリ塩化ビニル系樹脂との接着性を改良するため

の表面処理を施しても良い。このようにして得られた石こう針状結晶繊維をポリ塩化ビニル系樹脂及び安定剤・消剤・加工性改良剤などの配合剤と混合し、二本ロール・単軸押出機・二軸押出機・特殊な複合押出機によって直接成型材料を得るか、あるいは二本ロール・パンパリーミキサー・単軸押出機・二軸押出機・特殊な複合押出機などによってペレットを製造し、或はパウダーコンパウンドを用いて、射出成形・吹き込み成形・押出成形・カレンダー成形・熔融紡糸加工等によって成型材料を得てもよい。いずれの場合も繊維成形機に限定があるわけではないが、押出成形法によりパイプ、異形品等の製造に本発明方法を適用することが特に好ましい。

本発明でいうポリ塩化ビニル系樹脂とは、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂及び塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル・無水マレイン酸共重合体、塩化ビニル・エチレン

特開昭54-41952(3)

共重合体、塩化ビニル・プロピレン共重合体などの共重合体、塩素化ポリ塩化ビニル樹脂のよな変性樹脂を含み、これらを単独で使用するもよいし混合して使用することも可能である。又、ABS、MBSのような衝撃性改良用の樹脂を混合することも出来る。

本発明は石こう針状結晶繊維とポリ塩化ビニル系樹脂とからなる成形材料において、その成形物中の残留応力が110kg/cm²以上であることを特徴とするものである。

本発明で言う残留応力とは試料片を125℃に保った熱風乾燥機で15時間処理し、しかる後その試料片の取組率から残留ひずみを求め、この残留ひずみに成形物の弾性率を受けたものを残留応力と規定する。試料片は成形物から長さ約6cm、幅約1.5cm、厚さ約3mmに切り出して作成する。弾性率はJIS K 6745法により測定したものを採用する。

残留応力を110kg/cm²以上に制御するためには、例えば押出加工時のサイジング部で射出成

形加工時の金型やプレス成形加工時の冷却部の温度を低くして、冷却速度を速くすることにより達成される。又押出加工時に、延伸を行なうことによっても残留応力を高めることが出来る。このようにして残留応力を高くすると成形物の引張強度は若干低下するものの衝撃強度の改善が著しく、機械的強度がバランスよく改善される。しかしながら、残留応力を過度に大きくしてもその効果は却って減少する傾向があることは注意を要する。通常300kg/cm²以下、好ましくは110~250kg/cm²にすることが良い。

本発明の方法を実施例により更に詳しく述べる。なお、引張物性はJIS K 6745法により、衝撃強度はデュボン式落錐衝撃試験により測定した。デュボン式衝撃強度は試験片厚2.5~2.7mm、 $\frac{1}{2}$ 部、重量300gによる半破壊試験法である。

次に実施例を示す。

実施例1

焼石こう1kgを9kgの25℃の水に加え、約

30分間攪拌し、微細な二本石こうスラリーを造り、このスラリーを反応槽に入れて、120rpmで攪拌しながら130℃にて5分間加熱後、水蒸気を放出し、反応槽内の液面度を105℃まで冷却し、スラリーを排出、ただちに水洗し、メタノールで洗浄した後、110℃の温度で乾燥した。

得られたα-ド石こう針状結晶繊維は直径が0.5~1.5μ、長さ80~150μである。このα-ド石こう針状結晶繊維を700℃1hr乾燥したところ直径0.5~1.5μ、長さ80~150μのβ型無水針状結晶繊維が得られる。この石こう針状結晶繊維1g重量部、ポリ塩化ビニル樹脂(重合度1000)81重量部及び鉛系配合剤を配合し、種々の条件で加工し、成形物中の残留応力と物性の関係を求めた。結果を表-1に示す。但し、加工方法C、D、Eは押出成形であるが、サイジング部の温度を次々昇温(50~60℃温水使用)、恒温、低温(温水使用)にして冷却した。加工方法Aは加工方法Dにより

成形したものをポリ塩化ビニル樹脂のガラス転移温度より若干高い温度(105°)で2時間プレスした後、室温まで徐々に冷却した。加工方法Bは加工方法Dにより成形したものをポリ塩化ビニル樹脂のガラス転移温度より若干低い温度で2時間熱風乾燥機で乾燥処理した後室温まで徐々に冷却した。

表 - 1

加工方法	残留応力 (kg/cm ²)	引 張 物 性		デュボシ式高弾 衝撃強度(cm)
		強度(kg/cm ²)	伸び率(kg/cm ²)	
A	102	624	22600	55
B	108	573	21800	109
C	145	561	21600	117
D	150	550	22500	150
E	171	540	20600	>167
標準ポリ塩化ビニル製品 (無配合)		510	12000	110

特開第54-41352(4)
表-1から成形物中の残留応力が約110kg/cm²以上になると引張強度と衝撃強度がバランスして改善されていることがわかる。

実施例2

実施例1において無配合ポリ塩化ビニル樹脂のかわりに無配合ポリ塩化ビニル樹脂(重合度100)を用いた時も残留応力が約110kg/cm²以上になると引張強度と衝撃強度がバランスして改善されているのがわかる。結果を表-2に示す。

加工方法A、B、C、D、Eは実施例1に準じて行った。

表 - 2

加工方法	残留応力 (kg/cm ²)	引 張 物 性		デュボシ式高弾 衝撃強度(cm)
		強度(kg/cm ²)	伸び率(kg/cm ²)	
A	48	721	25000	7
B	57	696	25000	10
C	70	667	25200	12
D	109	649	24800	25
E	131	636	24800	36
標準ポリ塩化ビニル製品 (無配合)		600	12000	23